

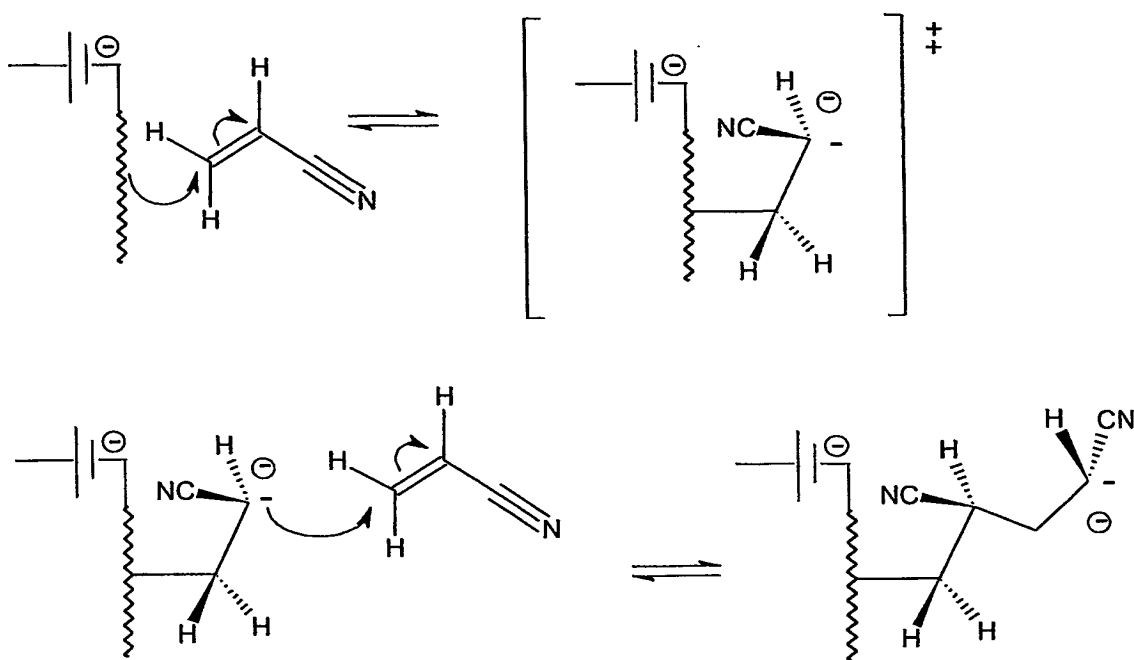
**PROCÉDÉ DE FORMATION D'UN FILM POLYMÈRE SUR UNE SURFACE  
CONDUCTRICE OU SEMI-CONDUCTRICE DE L'ELECTRICITE PAR  
ÉLECTRO-GREFFAGE, SURFACES OBTENUES ET APPLICATIONS**

La présente Invention est relative à un procédé de formation d'un  
5 film polymère sur une surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité par  
électro-greffage mettant en œuvre une solution électrolytique renfermant un acide de  
Brönsted, ainsi qu'aux surfaces conductrices ou semi-conductrices de l'électricité  
obtenues en mettant en œuvre ce procédé.

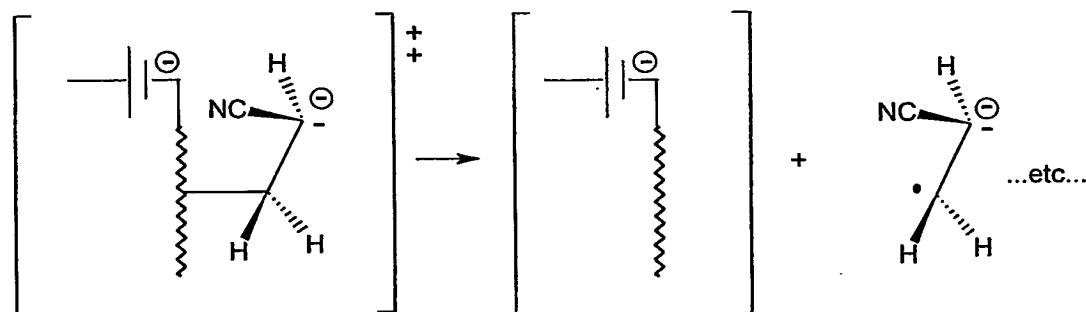
La réalisation de surfaces conductrices ou semi-conductrices de  
10 l'électricité recouvertes de films polymères présente un grand intérêt dans de  
nombreux domaines, en particulier pour la fabrication de composants électroniques ou  
de dispositifs optiques intégrés, pour la réalisation de dispositifs utilisables dans le  
domaine biomédical ou dans les biotechnologies (puces à ADN, puces à protéines,  
etc...), pour la protection anticorrosion, ainsi que pour toutes les modifications des  
15 propriétés superficielles des métaux ou des semi-conducteurs.

Il semble aujourd'hui admis que l'obtention de films polymères  
greffés par électro-greffage de monomères vinyliques activés sur des surfaces  
conductrices procède grâce à une électro-initiation de la réaction de polymérisation à  
partir de la surface, suivie d'une croissance des chaînes, monomère par monomère. Le  
20 mécanisme réactionnel de l'électro-greffage a notamment été décrit dans les articles de  
C. Bureau *et al.*, *Macromolecules*, 1997, **30**, 333 ; C. Bureau et J. Delhalle, *Journal of*  
*Surface Analysis*, 1999, **6(2)**, 159 et C. Bureau *et al.*, *Journal of Adhesion*, 1996, **58**,  
101.

A titre d'exemple, le mécanisme réactionnel de l'électro-greffage de  
25 l'acrylonitrile par polarisation cathodique peut être représenté selon le SCHÉMA 1  
ci-dessous, dans lequel la réaction de greffage correspond à l'étape n°1, où la  
croissance a lieu à partir de la surface ; l'étape n°2 étant la réaction parasite principale  
qui conduit à l'obtention d'un polymère non greffé :

SCHÉMA 1

1 : Réaction chimique de surface, greffage



2 : Désorption, polymérisation en solution

La croissance des chaînes greffées s'effectue donc par polymérisation purement chimique, c'est-à-dire indépendamment de la polarisation de la surface conductrice qui a donné lieu au greffage. Cette étape est donc sensible à (elle est en particulier interrompue par) la présence d'inhibiteurs chimiques de cette croissance.

Dans le schéma 1 ci-dessus, où l'on a considéré l'électro-greffage de

l'acrylonitrile sous polarisation cathodique, la croissance des chaînes greffées s'effectue par polymérisation anionique. Cette croissance est interrompue notamment par des protons, et il a été démontré que la teneur en protons constitue même le paramètre majeur qui pilote la formation de polymère en solution, ainsi que les informations récupérées en cours de synthèse, notamment l'allure des voltammogrammes qui accompagnent la synthèse (voir en particulier l'article de C. Bureau, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 479, 43).

Un des objectifs recherché depuis les origines des travaux sur l'électro-greffage des polymères a été d'obtenir des films épais et homogènes, tellement séduisante était l'idée de pouvoir réaliser le mariage absolu entre des matériaux plastiques et des objets métalliques. Cet objectif supposait de pouvoir obtenir, par électro-greffage, des chaînes polymères greffées de haut poids moléculaire, à l'instar de ce qui était obtenu en chimie macromoléculaire traditionnelle, et donc une croissance des chaînes préservée.

Cette croissance étant ionique – et notamment anionique lorsque l'électro-greffage est réalisé sous polarisation cathodique –, il a été admis que les traces d'eau, et plus généralement les protons labiles des solvants protiques et/ou de tout composé se comportant comme un acide de Brönsted dans le milieu réactionnel, constituent des sources de protons préjudiciables à la croissance des chaînes greffées. Par solvant, on entendra ici le milieu électrolytique complet dans lequel l'électro-greffage est effectué, et contenant notamment un liquide essentiellement spectateur de permittivité suffisante pour permettre la solubilisation d'un sel et assurer une conduction électrique dans la phase liquide, un sel ou électrolyte support, ainsi que d'éventuels additifs (et notamment, dans le cas présent, l'eau).

En effet, avant même que les mécanismes réactionnels de l'électro-greffage de monomères vinyliques aient été compris, ce point technique bloquant avait été clairement identifié par l'Homme de l'Art, comme en témoignent les détails des différents procédés mis au point sur la base de ces composés :

- dans la demande de brevet FR-A-2 480 314, les auteurs mentionnent un procédé d'électro-greffage de monomères vinyliques consistant à préparer une solution ayant une teneur en eau au plus égale à  $10^{-3}$  mol/l, et précisent même, dans un mode privilégié de réalisation, que cette teneur en eau doit au plus être

égale à  $5.10^{-4}$  mol/l ;

- dans la demande de brevet EP-A-0 618 276, les auteurs mentionnent un procédé d'électro-greffage de monomères vinyliques mettant en œuvre un solvant aprotique ;

5                   - dans la demande de brevet EP-A-0 665 275, les auteurs mentionnent également un procédé d'électro-greffage de monomères vinyliques mettant en œuvre des solvants organiques aprotiques. En outre, la partie descriptive de cette demande antérieure précise que la teneur en eau du bain d'électrolyse est de préférence inférieure à  $10^{-3}$  M. Ainsi, et avant l'électrolyse, le bain d'électrolyse est  
10   dégazé par bullage avec un gaz inerte contenant au maximum 5 ppm d'eau et 10 ppm d'oxygène ;

- dans le brevet américain n°6,180,346, les auteurs utilisent un procédé d'électropolymérisation de molécules comportant des substituants vinyliques. A titre d'exemple, ils citent l'utilisation d'acétonitrile comme solvant et précisent que  
15   celui-ci doit être séché avant utilisation, ce qui – pour l'Homme de l'Art – traduit une teneur en eau résiduelle de l'ordre de quelques dizaines de ppm au plus ;

- dans le brevet US 5,578,188, les auteurs revendiquent un procédé de dépôt d'un film composite par électropolymérisation sur une surface conductrice de l'électricité selon lequel un mélange comprenant : (a) un monomère précurseur d'un  
20   polymère non-conducteur polymère, (b) une substance formant un dopant destinée à être incorporée dans ce polymère, (c) un électrolyte support, et (d) un solvant aprotique, ayant argumenté dans la partie descriptive sur la nécessité d'avoir recours à des monomères, électrolytes supports, dopants et solvants respectant les contraintes d'aproticité nécessaires à la réaction ;

25                   - et enfin, dans les brevets US 6,325,911 et US 6,375,821, les auteurs décrivent des procédés de greffage de polymères sur des substrats carbonés ou des particules par électro-polymérisation de monomères vinyliques au moyen d'un mélange électro-conducteur comprenant : (a) au moins un monomère capable de former un polymère sur le substrat, (b) un solvant aprotique, et (c) un électrolyte pour  
30   augmenter la conductivité électrique du mélange. Les exemples de réalisation font état de situations expérimentales dans lesquelles l'ensemble des réactifs liquides utilisés a été purifié, notamment par distillation ou par séjour sur des desséchants puissants, de

façon à rendre le milieu aprotique.

Les teneurs en eau très faibles requises par l'électro-greffage de monomères vinyliques sont en général maintenues, selon l'enseignement des documents de l'art antérieur cité ci-dessus, pendant ou avant la synthèse, *via* un barbotage de gaz inerte (azote, argon, etc...) sec, dont la teneur en eau est de l'ordre  
5 de quelques ppm, voire en réalisant les électrolyses dans des enceintes fermées du type boîte à gants, mises sous atmosphère contrôlée d'argon ou d'azote.

Pour des raisons analogues de maîtrise de la teneur en sources de protons dans le milieu réactionnel, seuls des solvants aprotiques, et des monomères  
10 qui sont eux-mêmes aprotiques – c'est-à-dire qui ne comportent pas de groupements fonctionnels ayant des fonctions acides (au sens de Brönsted) dans le solvant d'étude – ont été proposés pour l'obtention de films organiques électro-greffés.

Dans la pratique, la teneur en eau de ces solvants est abaissée au prix d'une préparation longue et fastidieuse, par exemple *via* un séjour sur des composés  
15 déshydratants comme le pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ) ou sur des tamis moléculaires (par exemple de porosité 4 Angströms), *via* une distillation sous pression réduite de gaz rares inertes (azote, argon, etc...) ou *via* une combinaison de ces méthodes. On note ainsi :

- dans les demandes de brevet FR-A-2 480 314 et EP-A-0 618 276,  
20 que les auteurs préconisent l'utilisation d'un solvant organique aprotique ne donnant pas de réaction parasite avec le monomère utilisé ;

- dans la demande de brevet EP-A-0 665 275, outre le fait de mentionner l'utilisation de solvants aprotiques, que les auteurs déclinent les structures monomères utilisables, et précisent que les éventuels groupements fonctionnels  
25 protiques du ou des monomères doivent être préalablement masqués.

Dans la pratique, les monomères utilisés pour l'électro-synthèse sont distillés avant usage, de façon à éliminer différents additifs, et notamment les inhibiteurs de polymérisation ajoutés par le fabricant pour stabiliser le produit et éviter sa polymérisation dans la bouteille en conditions de stockage.

30 On notera seulement que la demande de brevet EP-A-0 665 275 mentionne l'utilisation d'inhibiteurs spécifiques pour pouvoir introduire de nouvelles fonctionnalités au bout des chaînes polymères en croissance. Toutefois, il a été

démontré, notamment dans l'article de C. Bureau *et al.*, 1996 (pré-cité), que la croissance des chaînes polymères sur la surface est nécessairement anionique, et il est probable que les inhibiteurs radicalaires introduits par les auteurs se retrouvent dans le film en fin de synthèse parce qu'ils sont adsorbés et/ou réduits sur la surface de l'électrode (ils sont en général électro-actifs), et non parce qu'ils interrompent la  
5 croissance des chaînes comme indiqué dans la demande de brevet EP-A-0 665 275.

De fait, des résultats tout à fait intéressants – notamment en termes d'homogénéité – ont été obtenus dans l'électro-greffage de polymères sur métaux en travaillant à partir de solutions rigoureusement aprotiques et dans des atmosphères  
10 contrôlées.

Cependant, quelles que soient les sources bibliographiques, ces résultats ne font état que de films électro-greffés ultra-minces, typiquement d'une épaisseur comprise entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres au mieux. Il est important d'insister sur le fait qu'il s'agit là d'épaisseurs de films  
15 réellement électro-greffés sur la surface, c'est-à-dire de films issus de l'étape n°1 du SCHÉMA 1 décrit ci-dessus. Le polymère formé en solution, selon l'étape n°2 de ce schéma, et qui peut se déposer sur la surface en cours d'électrosynthèse, est en général facilement éliminé par rinçage de la surface avec un solvant dudit polymère, éventuellement sous ultra-sons, alors que le polymère électro-greffé résiste à ce  
20 traitement.

Même si ces gammes d'épaisseur présentent déjà un intérêt pour certaines applications, on constate dans le même temps un besoin réel d'amélioration des conditions de synthèse pour augmenter les épaisseurs accessibles et/ou pour obtenir un meilleur contrôle et une meilleure reproductibilité des faibles épaisseurs,  
25 notamment dans la gamme comprise entre 10 nm et 1  $\mu$ m, et accessoirement accéder à ces gammes d'épaisseur avec des conditions de synthèse moins drastiques que celles retenues jusqu'ici, pour pouvoir être applicables industriellement.

Le brevet US 3,759,797 fait état de l'obtention de films polymères sur des surfaces conductrices de l'électricité sur la base de formulations contenant  
30 notamment des monomères vinyliques et des additifs de type thiols ou alcools à courtes chaînes (et notamment de l'éthanol) ou de quinones. Les auteurs de cette invention mentionnent que ces additifs permettent de limiter la polymérisation en

solution, et – corrélativement – de renforcer les réactions de croissance à partir de la surface. Si les exemples de réalisation de ce brevet montrent la diminution de la quantité de polymère formé en solution, ils ne permettent pas de juger du comportement – notamment en épaisseur – de la partie demeurant sur la surface, puisque aucune caractérisation de la surface ni aucune mesure d'épaisseur du revêtement obtenu ne sont réalisées. En outre, les précisions techniques sont insuffisantes pour juger des conditions effectives de teneur en eau du milieu.

Toutefois, les Inventeurs ont constaté que l'inclusion d'alcools à courtes chaînes (et notamment d'éthanol) dans la formulation du bain réactionnel utilisé pour réaliser l'électro-greffage ne permet ni d'augmenter les épaisseurs des films obtenus, ni de les contrôler. On observe au contraire que les épaisseurs des films obtenus sont de plus en plus faibles à mesure que la concentration en éthanol augmente, ce qui est conforme à l'interprétation « traditionnelle » de l'effet d'additifs protiques (comme l'éthanol) sur des réactions de polymérisation anionique.

C'est donc afin de remédier à l'ensemble de ces inconvénients majeurs et de pourvoir à un procédé de formation d'un film polymère sur une surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité permettant en particulier de contrôler l'épaisseur des films obtenus qui soit facile à mettre en œuvre d'un point de vue industriel que les Inventeurs ont mis au point ce qui fait l'objet de l'Invention.

Les Inventeurs ont maintenant mis au point des formulations du bain réactionnel utilisé pour l'électro-greffage, grâce auxquelles ils parviennent à obtenir des films organiques électro-greffés sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices de l'électricité d'épaisseurs supérieures à celles obtenues dans les – et inaccessibles aux – conditions habituelles.

A l'encontre des préjugés jusqu'ici en vigueur dans ce domaine, les formulations de l'Invention comprennent toutes une source de protons choisie parmi les composés qui sont des acides de Brönsted dans la solution électrolytique, tels que l'eau notamment, dans des proportions sélectionnées, comprises entre 50 et 100 000 ppm, par rapport aux autres constituants du bain réactionnel. Le choix de la source en protons et la sélection de leur gamme de concentration dans le bain réactionnel permettent en outre d'opérer un contrôle strict des épaisseurs obtenues : ce contrôle s'avère inédit pour les films dits « épais » (épaisseurs supérieures à 10 nm), et

meilleur que celui accessible en milieu strictement anhydre pour les films ultra-minces ( $< 10$  nm).

La présente Invention a donc pour premier objet un procédé de formation d'un film polymère sur une surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité par électro-greffage, caractérisé par le fait qu'il consiste :

a) à préparer une solution électrolytique comprenant un ou plusieurs monomères électro-polymérisables, et au moins une source de protons choisie parmi les composés qui sont des acides de Brönsted dans ladite solution électrolytique, ladite source de protons étant présente en une quantité comprise entre 50 et 100 000 ppm, par rapport à la quantité totale des constituants de ladite solution électrolytique ; et

b) à électrolyser ladite solution dans une cellule d'électrolyse en utilisant la surface conductrice ou semi-conductrice à recouvrir comme électrode de travail et au moins une contre-électrode, pour conduire, par électro-réduction ou électro-oxydation de ladite solution, à la formation d'un film polymère électrogreffé sur ladite surface.

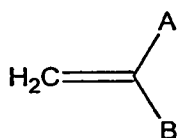
Au sens de la présente Invention, on entend par acide de Brönsted, toute substance qui, au sein de la solution électrolytique mise en œuvre conformément au procédé défini ci-dessus, comporte au moins un groupement fonctionnel porteur d'au moins un proton labile (ou au moins un isotope labile tel que le deutérium ou le tritium) et qui soit partiellement (acide faible) ou totalement (acide fort) ionisé, voire dissocié, dans ladite solution pour donner la base conjuguée du composé et un proton (respectivement : deutérium ou tritium) solvato. Dans l'eau, un composé est facilement repéré comme un acide de Brönsted par sa constante d'acidité, ou  $pK_a$  : sont des acides de Brönsted les composés qui constituent la forme acide de couples ayant un  $pK_a$  inférieur à 14 (les acides étant faibles (partiellement dissociés) si leur  $pK_a$  est compris entre 0 et 14, et forts (totalement dissociés) si leur  $pK_a$  est négatif). Dans un solvant organique dont la molécule constitutive contient des protons (respectivement du deutérium ou du tritium), on peut considérer qu'un composé est un acide de Brönsted si son  $pK_a$  dans ce solvant est inférieur au produit d'auto-protolyse du solvant. Il est par exemple illustré, dans l'article de G. Deniau *et al.*, 1998, Journal of Electroanalytical Chemistry, 451, 145, que le 2-buténitrile est un acide de Brönsted faible dans l'acétonitrile. Dans certains cas favorables, des modèles



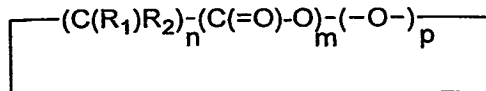
théoriques permettent d'établir une correspondance entre les échelles de pKa dans l'eau et leurs équivalents dans un solvant organique donné, ce qui permet de tirer parti des données de la littérature, puisque les pKa de nombreux composés dans l'eau sont aujourd'hui disponibles. Des modèles théoriques encore, basés sur la chimie quantique, permettent également de calculer le pKa de certains couples acide-base dans des solvants variés, comme cela est illustré dans l'article de G. Deniau *et al.*, (précité). Lorsque la solution électrolytique contient d'autres molécules, comme par exemple un électrolyte support ou des monomères électropolymérisables...etc, il est préférable de recourir à la mesure – directe ou indirecte – de la teneur en protons générée du fait de l'introduction dans le milieu de l'acide de Brönsted présumé. Ceci peut être réalisé par une mesure à l'aide d'un conductimètre (mesure du changement de conductivité de la solution) ou d'un dispositif de Karl Fisher. C'est également une façon permettant de déterminer le caractère acide de Brönsted d'un composé dans un solvant dont la structure moléculaire ne comporte pas de protons.

Parmi les acides de Brönsted pouvant être utilisés conformément au procédé conforme à l'Invention, on peut tout particulier citer l'eau, ainsi que les composés qui sont des acides de Brönsted dans l'eau tels que les acides faibles tels que par exemple le fluorure d'hydrogène, le fluorure d'ammonium, l'acide nitreux, les molécules porteuses de groupements acide carboxylique (tels que l'acide acétique, l'acide citrique, les acides aminés et les protéines...), de groupements ammonium, amine, pyridinium, phénol...etc, et les acides forts (tels que par exemple l'acide sulfurique, l'acide nitrique, le chlorure d'hydrogène et l'acide perchlorique), les molécules porteuses de groupements sulfuriques, sulfoniques, sulfhydriques, ...etc.

Selon ce procédé, les monomères électropolymérisables sont de préférence choisis parmi les monomères vinyliques activés et les molécules cycliques clivables par attaque nucléophile répondant respectivement aux formules (I) et (II) suivantes :



(I)



(II)

dans lesquelles :

- A, B, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un groupement nitrile ; une fonction organique choisie parmi les fonctions hydroxyle, amine : -NH<sub>x</sub> avec x = 1 ou 2, thiol, acide carboxylique, ester, amide : -C(=O)NH<sub>y</sub> dans laquelle y = 1 ou 2, imide, imido-  
5 ester, halogénure d'acide : -C(=O)X dans laquelle X représente un atome d'halogène choisi parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode, anhydride d'acide : -C(=O)OC(=O), nitrile, succinimide, phthalimide, isocyanate, époxyde, siloxane : -Si(OH)<sub>z</sub> dans laquelle z est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclusivement, benzoquinone, carbonyle-diimidazole, para-toluène sulfonyl, para-nitrophényl chloroformiate, éthylénique et vinylique, aromatique et notamment toluène, benzène, halogéno-  
10 benzène, pyridine, pyrimidine, styrène ou halogéno-styrène et leurs équivalents substitués ; un groupement fonctionnel pouvant complexer des cations et notamment des cations de métaux réductibles tels que par exemple le cuivre, le fer et le nickel ;  
15 les structures moléculaires substituées et/ou fonctionnalisées à partir de ces groupements fonctionnels ; les groupements clivables par activation thermique ou photonique comme les sels de diazonium, les peroxydes, les nitroso anilides, les alkoxyamines et notamment le 2,2,6,6-tetraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO), la benzophénone et ses dérivés, les dithioesters, les dithiocarbamates, les  
20 trithiocarbonates ; les groupements électro-actifs et notamment les précurseurs de polymères conducteurs comme l'aniline, le thiophène, le méthyl thiophène, le bis thiophène, le pyrrole, l'éthylène dioxothiophène (EDOT) et analogues ainsi que les groupements électro-clivables comme les sels de diazonium, les sels de sulfonium, les sels de phosphonium et les sels d'iodonium ; ainsi que les mélanges des monomères et  
25 groupements pré-cités ;

- n, m et p, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 0 et 20 inclusivement.

Dans la notation ci-dessus, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont des groupements qui dépendent implicitement d'un indice i non indiqué, i étant compris entre 0 et n. Ceci  
30 exprime le fait que les groupements R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent être en fait différents d'un (C(R<sub>1</sub>)R<sub>2</sub>) à l'autre dans la structure des molécules cycliques de formule (II), c'est-à-dire que la notation (C(R<sub>1</sub>)R<sub>2</sub>)<sub>n</sub> employée ne fait pas référence à la répétition du même

motif (C(R<sub>1</sub>)R<sub>2</sub>), mais à la succession de groupements de type (C(R<sub>1</sub>)R<sub>2</sub>), où les R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> font partie de la liste ci-dessus.

Parmi les groupements fonctionnels des monomères vinyliques activés de formule (I) ci-dessus pouvant complexer des cations, on peut en particulier citer les amides, les éthers, les carbonyles, les carboxyles et carboxylates, les phosphines, les oxydes de phosphines, les thio-éthers, les disulfures, les urées, les éther-couronnes, les aza-couronnes, les thio-couronnes, les cryptands, les sépulcrates, les podands, les porphyrines, les calixarènes, les bipyridines, les terpyridines, les quinoléines, les composés de l'orthophénantroline, les naphthols, les iso-naphthols, les thiourées, les sidérophores, les antibiotiques, l'éthylène glycol et les cyclodextrines.

Parmi les monomères vinyliques activés de formule (I) ci-dessus, on peut en particulier citer l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, le méthacrylate de glycidyle, les acrylamides et notamment les méthacrylamides d'amino-éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle, les cyanoacrylates, les di-acrylates ou di-méthacrylates, les tri-acrylates ou tri-méthacrylates, les tétra-acrylates ou tétra-méthacrylates (tels que le penta-érythritol tétraméthacrylate), l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le styrène et ses dérivés, le parachloro-styrène, le pentafluoro-styrène, la N-vinyl pyrrolidone, la 4-vinyl pyridine, la 2-vinyl pyridine, les halogénures de vinyle, d'acryloyle, de méthacryloyle, le di-vinylbenzène (DVB), et plus généralement les agents réticulants vinylique ou à base d'acrylate, de méthacrylate, et de leur dérivés.

Parmi les molécules cycliques clivables de formule (II) ci-dessus, on peut en particulier citer les époxydes, les lactones et notamment les butyrolactones, l' $\epsilon$ -caprolactone et ses dérivés, l'acide lactique, l'acide glycolique, les oxiranes, ainsi que leurs mélanges et leurs dérivés.

La concentration en monomères électropolymérisables au sein de la solution électrolytique selon le procédé conforme à l'Invention est variable d'un monomère à un autre. Cependant cette concentration est de préférence comprise entre 0,1 et 10 mol/l et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 5 mol/l.

Selon une forme particulière de réalisation du procédé conforme à

l'Invention, la solution électrolytique peut comprendre en outre au moins un liquide additionnel (solvant) essentiellement spectateur (c'est-à-dire n'intervenant pas dans la réaction d'électropolymérisation) destiné à solubiliser le ou les monomères électropolymérisables qui ne seraient pas ou peu solubles dans l'eau afin de leur permettre de se mouvoir pour se rencontrer. Cependant, il est néanmoins important de noter que la présence d'un tel liquide n'est pas toujours nécessaire car on peut envisager des situations où le ou les monomères utilisés sont utilisés purs, ou bien où certains des monomères d'un mélange de monomères servent de solvant, ou bien où tous les monomères d'un mélange de monomères sont en proportions miscibles.

10                   Lorsqu'ils sont utilisés, ces solvants sont de préférence choisis parmi la diméthylformamide, l'acétate d'éthyle, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le dichloroéthane et plus généralement les solvants chlorés.

                  Le procédé conforme à l'Invention présente l'avantage de permettre l'utilisation directe de ces solvants sans qu'il ne soit nécessaire de les soumettre à une distillation préalable afin d'éliminer l'eau qu'ils contiennent, ni d'effectuer un contrôle rigoureux de la teneur en eau de l'atmosphère au-dessus du milieu réactionnel. De ce fait, le procédé conforme à l'Invention peut facilement être mis en œuvre à l'échelle industrielle.

                  De la même façon, selon une autre forme de réalisation du procédé conforme à l'Invention, la solution électrolytique peut également renfermer au moins un électrolyte support de façon à assurer et/ou à améliorer le passage du courant dans la solution électrolytique. L'utilisation d'un électrolyte support n'est cependant pas obligatoire, par exemple dans le cas où le monomère électropolymérisable utilisé comporte lui-même des groupements ioniques (comme par exemple le chlorure d'ammonium de l'aminohexyl méthacrylate) qui assurent alors le maintien de la chute ohmique du circuit électrique à une valeur acceptable.

                  Lorsqu'ils sont utilisés, les électrolytes supports sont de préférence choisis parmi les sels d'ammoniums quaternaires tels que les perchlorates, les tosylates, les tétrafluoroborates, les hexafluorophosphates, les halogénures d'ammoniums quaternaires, le nitrate de sodium et le chlorure de sodium.

                  Parmi ces sels d'ammoniums quaternaires on peut en particulier citer à titre d'exemple le perchlorate de tétraéthylammonium (TEAP), le perchlorate de

tetrabutylammonium (TBAP), le perchlorate de tetrapropylammonium (TPAP), le perchlorate de benzyltriméthylammonium (BTMAP).

Comme indiqué plus haut, les solutions électrolytiques mises en œuvre selon le procédé conforme à la présente invention ont la particularité de comprendre une proportion d'acide de Brönsted comprise entre 50 et 100 000 ppm par rapport à la quantité totale des constituants de ladite solution électrolytique. Le choix de la concentration en acide de Brönsted est de préférence déterminé expérimentalement, car cette concentration dépend en général de la nature chimique du ou des monomère(s) électrolymétrisable(s) utilisé(s), de la nature de la surface conductrice ou semi-conductrice sur laquelle l'électro-greffage est réalisé, de la nature de l'électrolyte support éventuel, du liquide spectateur éventuel et de la concentration relative de ces différents composés dans le mélange réactionnel.

Un bon point de départ peut consister à se baser sur un type de protocole opératoire typique des électro-greffages réalisés en milieu aprotique. En effet, les Inventeurs ont pu constater, de façon tout à fait inattendue et surprenante, que les épaisseurs des films électro-greffés obtenus à partir de tels modes opératoires pouvaient être significativement plus importantes en présence de teneurs en eau supérieures. Le plus souvent, il est même observé un effet cumulatif, si bien que l'on peut utiliser les meilleurs modes opératoires mis au point en conditions aprotiques, et améliorer encore leur capacité à produire des films d'épaisseur importante et contrôlée grâce à une optimisation de la teneur en eau.

De façon tout particulièrement préférentielle, cette teneur en acide de Brönsted est comprise entre 50 et 10 000 ppm.

Selon l'invention la surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité est de préférence une surface d'inox, d'acier, de fer, de cuivre, de nickel, de cobalt, de niobium, d'aluminium (notamment lorsqu'il est fraîchement brossé), d'argent, de titane, de silicium (dopé ou non), de nitrure de titane, de tungstène, de nitrure de tungstène, de tantale, de nitrure de tantale ou une surface métallique noble choisie par les surfaces d'or, de platine, d'iridium ou de platine iridié ; les surfaces d'or étant particulièrement préférées selon l'invention.

Le procédé conforme à l'invention peut notamment être utilisé pour obtenir des films polymères greffés d'épaisseur contrôlée avec une grande précision :

les films électro-greffés présentent un grand intérêt pour la fabrication de puces à ADN, car ils sont intrinsèquement des isolants électriques. Dans le cas où ils sont utilisés pour fixer des oligonucléotides dont l'hybridation est destinée à être détectée par voie optique (fluorescence), leur épaisseur doit être contrôlée avec grande  
5 précision : elle doit être de l'ordre de la centaine à quelques centaines de nanomètres et ajustée avec une précision de plus ou moins 5 nanomètres, de façon à optimiser la récupération de l'intensité de fluorescence et minimiser l'absorption optique par le substrat. Les films électro-greffés peuvent être également utilisés comme « velcro »  
10 moléculaire pour l'accrochage de couches plus épaisses, *via* différents types de liaisons : accrochage d'une couche « réservoir » de molécules de médicaments pour effectuer un relargage contrôlé (par exemple sur des stents ou implants vasculaires), accrochage de couches, notamment minérales, par marcottage chimique ou électrochimique (notamment pour la minéralisation de surfaces d'implants comme les implants osseux, ou encore la métallisation de surface en micro-électronique, dans la  
15 réalisation de "seed-layers" pour le procédé Damascene de l'interconnexion cuivre), accrochage de couches polymères par thermofusion sur une couche électro-greffée (pour le collage à basse température de polymères sur des métaux)... Dans ces cas, la réactivité chimique, la longueur d'interdigitation ou la température de transition vitreuse constituent, respectivement, les paramètres permettant d'obtenir un bon  
20 accrochage *via* des films électro-greffés. Or, dans tous ces exemples d'application, ces paramètres sont corrélés à l'épaisseur du film électro-greffé servant de "velcro", et atteignent des valeurs intéressantes pour des films ayant une épaisseur supérieure, typiquement, à 100 nm.

25 Selon le procédé conforme à l'Invention, l'électrolyse de la solution électrolytique peut être réalisée par polarisation en conditions voltammétriques, potentiostatiques ou intensiostatiques.

Le greffage et la croissance du film ont lieu sur la cathode dès que son potentiel est supérieur, en valeur absolue, au potentiel d'électro-réduction du ou des monomères électropolymérisables utilisés.

30 La présente Invention a par ailleurs pour objet les surfaces conductrices ou semi-conductrices de l'électricité obtenues en mettant en œuvre le procédé décrit ci-dessus et dont au moins une face est recouverte par un film polymère

électrogreffé.

De manière générale, ce revêtement a une épaisseur comprise entre et 10 nm et 10  $\mu$ m. De façon très surprenante et ainsi que cela est démontré dans les exemples ci-après, ces épaisseurs sont significativement plus importantes que celle  
5 des films électro-greffés obtenus en mettant en œuvre les mêmes monomères électropolymérisables selon un procédé d'électropolymérisation réalisé en conditions aprotiques ou anhydres.

Selon une forme de réalisation préférée de l'Invention, ce revêtement présente une épaisseur comprise entre 100 nm et 10  $\mu$ m.

10 Outre les dispositions qui précèdent, l'Invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront de la description qui va suivre, qui se réfère à un exemple de formation de films de polyméthacrylonitrile à la surface d'une électrode en or en présence de différentes concentrations en eau comparativement à un procédé non conforme à l'Invention et mettant en œuvre une solution électrolytique renfermant de  
15 l'éthanol, à un deuxième exemple de formation d'un film de polyméthacrylonitrile à la surface d'une électrode d'or en présence d'eau, à un exemple décrivant l'effet de la teneur en monomères de méthacrylonitrile sur l'épaisseur des films formés en présence d'eau, à un exemple décrivant l'étude de l'influence de teneur en eau lors de la formation d'un film de polyméthacrylonitrile à la surface d'une électrode d'or en  
20 présence d'eau, à un exemple relatant l'effet de la concentration en électrolyte support sur l'épaisseur de films de polyméthacrylonitrile obtenus sur une électrode d'or en présence d'eau, ainsi qu'aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 représente le montage utilisé pour recouvrir une électrode d'or d'un film de polyméthacrylonitrile en présence d'eau. Ce montage  
25 comprend une cellule d'électrolyse étanche (1) munie d'un couvercle (2) traversé par un évent (3), renfermant une solution électrolytique (4) ainsi qu'une électrode de travail en or (5), une électrode de référence Ag<sup>+</sup>/Ag (6) et une contre-électrode de platine (7). La solution électrolytique subit un barbotage continu d'argon (8) passant préalablement dans une garde (9) contenant de la solution électrolytique (10) et des  
30 tamis moléculaires (11), ladite garde subissant elle-même un barbotage d'argon (12,13) ;

- la figure 2 représente les épaisseurs (en nm) de films de polyméthacrylonitrile obtenus par électropolymérisation de monomères de méthacrylonitrile sur des lames d'or en fonction de différentes teneurs en eau (en ppm) ;

5                   - la figure 3 représente la transmittance (en %) de la bande d'absorption infrarouge des fonctions nitriles de films de polyméthacrylonitrile obtenus par électropolymérisation de monomères de méthacrylonitrile sur des électrodes d'or en fonction de la teneur en éthanol (en ppm) ;

10                   - la figure 4 représente l'épaisseur (en Angströms) de films de polyméthacrylonitrile obtenus par électropolymérisation sur des lames d'or à différentes concentrations de monomères de méthacrylonitrile (losanges : 0,1 mol/l ; carrés : 1 mol/l ; triangles : 2,5 mol/l et ronds : 9,54 mol/l) en fonction de la teneur en eau (en ppm) ;

15                   - la figure 5 représente l'épaisseur (en Angströms) de films de polyméthacrylonitrile obtenus par électropolymérisation sur des lames d'or pour différentes concentrations d'électrolytes support (TEAP) dans la solution d'électrolyse en fonction de teneur en eau (en ppm).

20                   **EXEMPLE 1 : FORMATION DE FILMS DE POLYMETHACRYLONITRILE (PMAN) EN PRESENCE DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN EAU – COMPARAISON AVEC UN PROCEDE METTANT EN ŒUVRE DE L'ETHANOL**

25                   On illustre par cet exemple l'obtention de films électro-greffés d'épaisseur plus importante pour des teneurs en eau supérieures à 50 ppm qu'en conditions anhydres, et même l'obtention de films ayant une épaisseur de 400 nm pour une teneur en eau comprise entre 800 et 1000 ppm, qui est inaccessible dans des conditions anhydres. On montre également que ce mode de réalisation permet de simplifier considérablement l'environnement technique de réalisation, puisque les films du présent exemple sont obtenus hors boîtes à gants.

30                   Ces synthèses sont effectuées à partir de solutions dans la diméthyl formamide (DMF) distillée sous argon, contenant  $10^{-2}$  mol/l de TEAP et 2,5 mol/l de méthacrylonitrile (MAN) distillé sous argon, dans lesquelles on trempe l'électrode de travail (une lame portant une couche d'or obtenue par pulvérisation sur une lame de



verre), une contre-électrode en platine, et une électrode de référence basée sur le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . Plusieurs synthèses sont réalisées à partir du même bain, avec ouverture répétée de la cellule pour introduire les nouvelles lames à revêtir. Après chaque synthèse, on réalise un prélèvement de la solution électrolytique, dont on va mesurer la teneur en eau à l'aide d'un appareil de Karl-Fisher. La teneur en eau initiale de la solution de synthèse est de 35 ppm ; cette quantité d'eau étant celle naturellement présente dans la DMF commerciale utilisée. Le montage utilisé pour réaliser les synthèses est représenté sur la figure 1 annexée. Sur cette figure, une cellule étanche renfermant la solution électrolytique et contenant l'électrode de travail (Travail), l'électrode de référence (Réf.  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ) et la contre-électrode de platine (Contre Pt) subit un barbotage d'argon continu passant préalablement dans une garde contenant des tamis moléculaires de 4 Angströms (zéolithe anhydre) préalablement activés par un séjour d'une semaine dans un four à 350°C.

On introduit successivement 6 lames d'or n'ayant pas vu d'atmosphère contrôlée à l'issue de leur préparation. L'introduction a lieu en ouvrant le couvercle de la cellule, en pinçant la lame avec une pince crocodile puis en refermant le couvercle. Chaque opération dure environ 30 secondes, pendant lesquelles le bullage d'argon n'est pas interrompu.

La teneur en eau de la solution électrolytique passe de 35 ppm au début de l'expérience à 1600 ppm au bout deux heures d'expérience environ.

La synthèse est réalisée en effectuant 10 balayages voltammétriques à 100 mV/s entre le potentiel d'équilibre de la solution électrolytique et - 2,8 V/( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ). La lame est sortie de la cellule, rincée à l'eau pendant 5 minutes sous ultra-sons, puis à l'acétone pendant 5 minutes également sous ultra-sons, puis séchage sous courant d'argon.

L'épaisseur des films est ensuite mesurée par profilométrie.

Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 2 annexée qui montre les épaisseurs des films obtenus (en nm) en fonction des différentes teneurs en eau (en ppm).

Ces résultats démontrent que l'on réussit à obtenir des films de PMAN sur or de 400 nm d'épaisseur (le spectre infra-rouge en réflexion des films obtenus montre que l'on obtient bien un spectre en tous points conforme au PMAN),

alors que ceci ne peut être obtenu en ne jouant que sur les paramètres du protocole de synthèse autres que la teneur en eau, tels que la concentration en monomère, le potentiel d'électrode, le nombre de créneaux ou la vitesse de balayage. Ces autres paramètres pourraient certes être eux-mêmes ré-ajustés pour éventuellement améliorer encore l'épaisseur, mais l'on observe que l'ajustement de la teneur en eau permet à lui  
5 seul une amélioration bien plus substantielle.

A titre comparatif, la même expérience a été réalisée en remplaçant l'eau de la solution électrolytique par des quantités variables d'éthanol anhydre avec du MAN à 4 mol/l dans la DMF anhydre, en présence de  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/l de TEAP. La  
10 DMF et l'éthanol utilisés ont préalablement été déshydratés par un séjour prolongé sur des tamis moléculaires de diamètre de pore 4 Å préalablement conditionnés par chauffage au four à 350°C pendant 1 semaine, suivi d'une distillation sous pression réduite d'argon en boîtes à gants. Les teneurs en eau résultantes dans la DMF et dans l'éthanol, mesurées à l'aide d'un appareil de Karl Fisher, sont de 33 ppm pour la DMF  
15 et inférieure à 10 ppm pour l'éthanol. Les manipulations ont été effectuées en boîtes à gants sous argon sec, où la teneur en eau de l'atmosphère est inférieure à 15 ppm. Les électrolyses ont été réalisées en conditions voltammétriques, *via* 10 balayages à 100 mV/s du potentiel d'équilibre (voisin de  $-0,7 \text{ V}/(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ ) à  $-2,6 \text{ V}/(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ . Les lames ont ensuite été rincées à l'acétone puis séchées sous flux d'argon avant analyse.

Pour chaque teneur en éthanol, on mesure le pourcentage de transmittance de la bande d'absorption infrarouge des fonctions nitriles vers 2270  $\text{cm}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 3 sur laquelle la transmittance (en %) est exprimée en fonction de la teneur en éthanol (en ppm).  
20

Ces résultats montrent qu'il n'existe pas d'effet analogue à celui observé pour l'ajout d'eau dans la solution électrolytique : l'ajout d'éthanol conduit à une disparition du film électro-greffé, même aux faibles concentrations.  
25

On constate donc un effet surprenant sous l'effet du rajout d'eau dans le milieu, que les inventeurs attribuent au fait que l'eau est un acide de Brönsted dans le milieu réactionnel. Des teneurs en eau loin des conditions aprotiques et anhydres, permettent de favoriser l'obtention de films électro-greffés d'épaisseur supérieure à ceux obtenus en conditions aprotiques ou anhydres. On observe en effet  
30 que le film électro-greffé tend à disparaître pour les teneurs en eau très élevées,

conformément à ce qui est connu dans la littérature. L'effet surprenant est qu'avant de décroître, la courbe de la Figure 2, donnant l'épaisseur du film en fonction de la teneur en eau, passe par un maximum pour des teneurs en eau intermédiaires.

Les résultats présentés sur la Figure 3 montrent également que l'effet de l'ajout d'additifs du type alcools ou thiols à courtes chaînes, tel que par exemple décrit dans le brevet US 3,759,797, n'est pas identique à celui décrit selon la présente Invention, puisque l'effet obtenu à la Figure 3 est strictement inverse de celui décrit dans le brevet US 3,759,797. Sans disposer de toutes les informations nécessaires et sans vouloir être liés à une quelconque théorie, les Inventeurs de la présente invention pensent que les caractéristiques du milieu réactionnel utilisé dans le brevet US 3,759,797 sont de nature à favoriser la formation de polymère par polymérisation radicalaire, et que les additifs considérés sont probablement de bons agents de transfert de site actif, et peuvent contribuer à une réticulation du polymère formé et/ou à favoriser les réactions de terminaison.

## **EXEMPLE 2 : FORMATION D'UN FILM DE POLYMETHACRYLONITRILE (PMAN) EN PRESENCE D'EAU**

L'exemple 1 ci-dessus illustre le fait qu'il est possible, pour une concentration en monomère donnée et un protocole donné, de cibler une gamme d'épaisseur en ajustant la teneur en eau du milieu. On peut noter qu'une solution anhydre (par exemple une solution de DMF distillée sous argon en boîtes à gants) ré-exposée à l'air voit sa teneur en eau évoluer jusqu'à sa valeur de saturation en quelques minutes. Dans l'exemple 1 donné ci-dessus, un barbotage, dans la cellule électrochimique, d'argon préalablement déshydraté par passage dans une garde contenant des tamis moléculaires activés dans une solution de DMF, permet d'allonger la période d'ajustement de la teneur en eau à 2 heures.

Dans le présent exemple, on introduit les tamis moléculaires directement dans la cellule d'électro-greffage. On montre que la régulation de la teneur en eau obtenue est efficace en préparant les solutions de synthèse directement à partir des produits commerciaux, sans distillation ni déshydratation.

Les conditions opératoires, et en particulier les solutions et les protocoles de synthèse, sont les mêmes que pour l'exemple 1 ci-dessus, sauf qu'aucun des réactifs n'est distillé. Les teneurs en eau de la DMF commerciale et du

monomère sont mesurées à 150 ppm environ. On introduit dans la cellule électrochimique un tapis d'environ 2 cm de tamis moléculaires 5 Angströms pré-activés à 200°C pendant 1 semaine, puis la solution de synthèse. Une mesure de la teneur en eau réalisée sur un prélèvement effectué au bout de quelques minutes donne  
5 une teneur en eau de 30 ppm. La solution est mise sous agitation avec un barreau aimanté pendant toute la période des synthèses.

Un prélèvement effectué au bout de 4 heures révèle une teneur en eau de 328 ppm. On réalise un film de PMAN électro-greffé au bout de 4 heures d'électrolyse : l'épaisseur du film obtenu est de 125 nm, en bon accord avec les  
10 résultats obtenus dans l'exemple 1. Tout comme dans l'exemple 1, on n'observe aucun défaut structural sur le spectre IRRAS du film de PMAN ainsi obtenu.

**EXEMPLE 3 : ETUDE DE L'EFFET DE LA TENEUR EN MONOMERES DE MAN LORS DE LA FORMATION D'UN FILM DE PMAN EN PRESENCE D'EAU**

15 Cet exemple a pour but d'illustrer le fait que les gammes d'épaisseur qui peuvent être atteintes en faisant varier la teneur en eau dépendent également de la teneur en monomères, mais que quelle que soit la concentration en monomères, les mêmes tendances sont observées.

On réalise des films de PMAN électro-greffés dans les mêmes  
20 conditions opératoires que celles exposées ci-dessus à l'exemple 2, mais avec une concentration initiale en monomères de 5 mol/l et une teneur en TEAP de  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/l dans la DMF. Les teneurs en eau sont cette fois ajustées, par ajout d'eau distillée dans le milieu réactionnel, à 300, 500 et 1000 ppm. Les films sont alors réalisés par 10 balayages voltammétriques à 100 mV/s entre le potentiel d'équilibre (voisin de  $-1$   
25 V/(Ag<sup>+</sup>/Ag)) et  $-3,2$  V/(Ag<sup>+</sup>/Ag). Les lames ainsi traitées sont rincées dans les mêmes conditions que précédemment.

Les épaisseurs, mesurées au profilomètre, et comparées à celles des films obtenus ci-dessus à l'exemple 1 sont reportées dans le tableau I ci-après :

**TABLEAU I**

Teneur en eau (ppm)	Epaisseur des films (nm)	
	Selon l'exemple 1 (MAN : 2,5 mol/l)	Selon l'exemple 2 (MAN : 5 mol/l)
300	100	569
500	175	612
1000	360	37

A titre comparatifs, les films de PMAN obtenus dans les mêmes conditions opératoires mais en milieu anhydre ont une épaisseur de l'ordre de 20 à 50 nm environ.

**EXEMPLE 4 : ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU LORS LA FORMATION D'UN FILM DE PMAN**

Le but de cet exemple est d'illustrer le fait que les courbes donnant l'épaisseur en fonction de la teneur en eau sont des courbes passant par un maximum, et dont la décroissance au-delà du maximum est lente. Ceci signifie donc d'une part que l'ajout d'eau permet d'augmenter l'épaisseur maximale pouvant être obtenue pour un protocole et une concentration donnés, et d'autre part qu'un meilleur contrôle de l'épaisseur de films électro-greffés est obtenu si le contrôle sur la teneur en eau est effectuée à des concentrations supérieures à celle du maximum.

Pour ce faire, on réalise, sur des lames d'or, des films de PMAN électro-greffés dans les mêmes conditions opératoires que celles exposées ci-dessus à l'exemple n°2, à ceci près que l'on réalise 3 balayages voltammétriques à 200 mV/s entre  $-0,7 \text{ V}/(\text{Ag}^+/\text{Ag})$  et  $-2,6 \text{ V}/(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ . La teneur en eau est ajustée à des teneurs variants entre 0 et 2200 ppm et ce pour différentes concentrations en monomères : 0,1 ; 1 ; 2,5 et 9,54 mol/l.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 4 annexée sur laquelle l'épaisseur obtenue (en Angströms) pour chaque concentration en monomère (losanges: 0,1 mol/l ; carrés : 1 mol/l ; triangles : 2,5 mol/l et ronds : 9,54 mol/l) est exprimée fonction de la teneur en eau (en ppm).

Ces résultats montrent, dans tous les cas, l'existence d'une teneur en eau, supérieure à 50 ppm, pour laquelle l'épaisseur obtenue est supérieure à celle

accessible en conditions anhydres. On observe également que les pentes des courbes sont, en valeur absolue, moins fortes au-delà de cette concentration qu'en deçà : c'est donc avec un contrôle de la teneur en eau au-delà de cette concentration – et non en deçà – que l'on peut réaliser un bon contrôle sur les épaisseurs des films obtenus.

5                    La même expérience réalisée sur des lames de nickel conduit aux mêmes observations.

**EXEMPLE 5 : ETUDE DE L'EFFET DE LA CONCENTRATION EN ELECTROLYTE SUPPORT SUR L'ÉPAISSEUR DE FILMS DE PMAN**

10                    Le but de cet exemple est d'illustrer le fait que la position du maximum des courbes épaisseur/teneur en eau peut également dépendre de la présence d'un électrolyte support et de sa teneur au sein de la solution électrolytique. En particulier, on observe que ce maximum est déplacé vers les teneurs en eau plus grandes lorsque la teneur en électrolyte support augmente. Ceci permet d'envisager un meilleur contrôle de la teneur en eau, et donc des épaisseurs de films, en réalisant  
15 des formulations plus concentrées en électrolytique support : une solution est d'autant plus hygroscopique que sa teneur en eau est faible. En ayant choisi une teneur en électrolytique support donnée, on peut ajuster la teneur en eau du milieu à la valeur du maximum des courbes épaisseur/teneur en eau, et disposer ainsi de solutions d'autant moins hygroscopiques, et donc d'autant plus stables, que cette teneur en eau  
20 est élevée.

                    On réalise des films de PMAN électro-greffé sur or à l'aide de solutions à 2,5 mol/l en MAN (non distillé) dans la DMF (non distillée). On utilise du TEAP comme électrolyte support. Les solutions sont préparées à partir de TEAP anhydre, et la teneur en eau – mesurée à l'aide d'un appareil de Karl-Fisher – est  
25 ajustée par rajout d'eau distillée.

                    On réalise différents films électro-greffés pour des teneurs en TEAP comprises entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  mol/l, et des teneurs en eau comprises entre 16 et 2400 ppm. Les épaisseurs sont évaluées à partir de l'intensité du marqueur CN mesurée en IRRAS. Les résultats sont reportés dans la Figure 5 annexée qui  
30 représente, pour chaque concentration de TEAP, l'épaisseur des films obtenus (en Angströms) en fonction de la teneur en eau (en ppm). Sur cette figure, les losanges pleins correspondent à la courbe obtenue avec une concentration en TEAP de  $5 \cdot 10^{-3}$

mol/l, les carrés pleins à la concentration de  $1.10^{-2}$  mol/l, les triangles pleins à la concentration de  $5.10^{-2}$  mol/l, les carrés vides en bas à la concentration de  $1.10^{-1}$  mol/l et les triangles vides à la concentration de  $5.10^{-1}$  mol/l.

## REVENDICATIONS

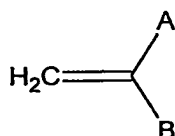
1. Procédé de formation d'un film polymère sur une surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité par électro-greffage, caractérisé par le fait qu'il consiste :

a) à préparer une solution électrolytique comprenant un ou plusieurs monomères électro-polymérisables, et au moins une source de protons choisie parmi les composés qui sont des acides de Brönsted dans ladite solution électrolytique, ladite source de protons étant présente en une quantité comprise entre 50 et 100 000 ppm, par rapport à la quantité totale des constituants de ladite solution électrolytique ; et

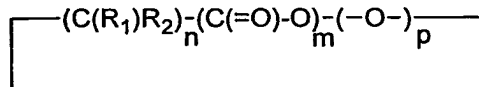
b) à électrolyser ladite solution dans une cellule d'électrolyse en utilisant la surface conductrice ou semi-conductrice à recouvrir comme électrode de travail et au moins une contre-électrode, pour conduire, par électro-réduction ou électro-oxydation de ladite solution, à la formation d'un film polymère électrogreffé sur ladite surface.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les acides de Brönsted sont choisis parmi l'eau ; le fluorure d'hydrogène ; le fluorure d'ammonium ; l'acide nitreux ; les molécules porteuses de groupements acide carboxylique, de groupements ammonium, amine, pyridinium, phénol ; l'acide sulfurique ; l'acide nitrique ; le chlorure d'hydrogène ; l'acide perchlorique et les molécules porteuses de groupements sulfuriques, sulfoniques ou sulfhydriques.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les monomères électropolymérisables sont choisis parmi les monomères vinyliques activés et les molécules cycliques clivables par attaque nucléophile répondant respectivement aux formules (I) et (II) suivantes :



(I)



(II)

dans lesquelles :

- A, B, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un groupement nitrile ; une fonction



organique choisie parmi les fonctions hydroxyle, amine :  $-NH_x$  avec  $x = 1$  ou  $2$ , thiol, acide carboxylique, ester, amide :  $-C(=O)NH_y$  dans laquelle  $y = 1$  ou  $2$ , imide, imido-ester, halogénure d'acide :  $-C(=O)X$  dans laquelle  $X$  représente un atome d'halogène choisi parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode, anhydride d'acide :  $-C(=O)OC(=O)$ ,  
5 nitrile, succinimide, phthalimide, isocyanate, époxyde, siloxane :  $-Si(OH)_z$  dans laquelle  $z$  est un nombre entier compris entre  $1$  et  $3$  inclusivement, benzoquinone, carbonyle-diimidazole, para-toluène sulfonyl, para-nitrophényl chloroformiate, éthylénique et vinylique, aromatique et notamment toluène, benzène, halogéno-benzène, pyridine, pyrimidine, styrène ou halogéno-styrène et leurs équivalents  
10 substitués ; un groupement fonctionnel pouvant complexer des cations ; les structures moléculaires substituées et/ou fonctionnalisées à partir de ces groupements fonctionnels ; les groupements clivables par activation thermique ou photonique ; les groupements électro-actifs ; les groupements électro-clivables ; ainsi que les mélanges des monomères et groupements pré-cités ;  
15 -  $n$ ,  $m$  et  $p$ , identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre  $0$  et  $20$  inclusivement.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que les monomères vinyliques activés de formule (I) sont choisis parmi l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le  
20 méthacrylate de butyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, le méthacrylate de glycidyle, les acrylamides, les cyanoacrylates, les di-acrylates ou di-méthacrylates, les tri-acrylates ou tri-méthacrylates, les tétra-acrylates ou tétra-méthacrylates, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le styrène et ses dérivés, le parachloro-styrène, le pentafluoro-styrène,  
25 la N-vinyl pyrrolidone, la 4-vinyl pyridine, la 2-vinyl pyridine, les halogénures de vinyle, d'acryloyle, de méthacryloyle, les agents réticulants vinylique ou à base d'acrylate, de méthacrylate, et de leur dérivés.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que les molécules cycliques clivables de formule (II) sont choisies parmi les époxydes, les  
30 lactones, l'acide lactique, l'acide glycolique, les oxiranes, ainsi que leurs mélanges et leurs dérivés.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la concentration en monomères électropolymérisables au sein de la solution électrolytique est comprise entre 0,1 et 10 mol/l.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la solution électrolytique comprend en outre au moins un solvant choisi parmi la diméthylformamide, l'acétate d'éthyle, l'acétonitrile, le tétrahydrofuranne, et les solvants chlorés.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la solution électrolytique comprend au moins un électrolyte support.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la teneur en acide de Brönsted est comprise entre 50 et 10 000 ppm.

15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité est une surface d'inox, d'acier, de fer, de cuivre, de nickel, de cobalt, de niobium, d'aluminium, d'argent, de titane, de silicium, de nitrure de titane, de tungstène, de nitrure de tungstène, de tantale, de nitrure de tantale ou une surface métallique noble choisie par les surfaces d'or, de platine, d'iridium ou de platine iridié.

20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'électrolyse de la solution électrolytique est réalisée par polarisation en conditions voltammétriques, potentiostatiques ou intensiostatiques.

25 12. Surface conductrice ou semi-conductrices de l'électricité caractérisée par le fait qu'elle est susceptible d'être obtenue en mettant en œuvre le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 11 et dont au moins une face est recouverte par un film polymère électro-greffé.

13. Surface selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le film polymère a une épaisseur comprise entre 10 nm et 10  $\mu$ m.

1/3

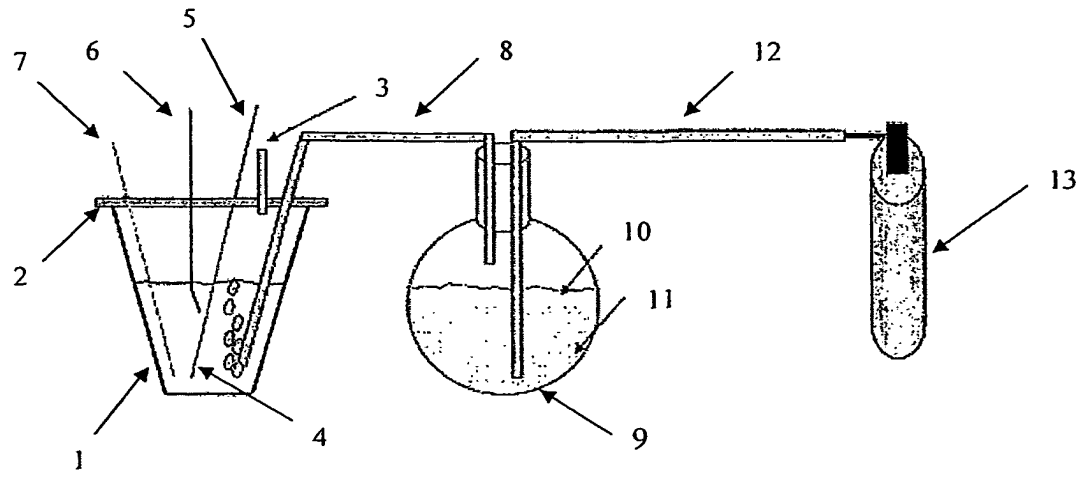


FIGURE 1

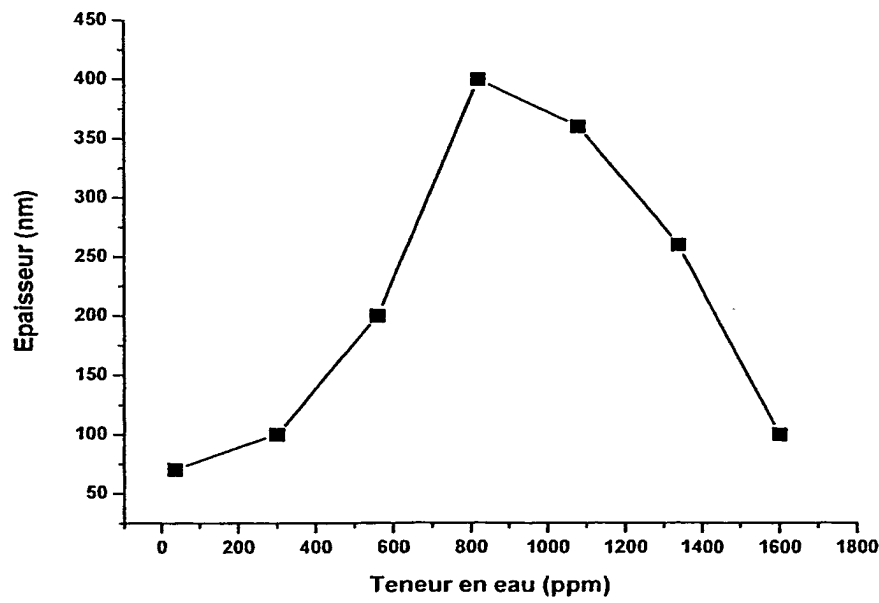


FIGURE 2

2/3

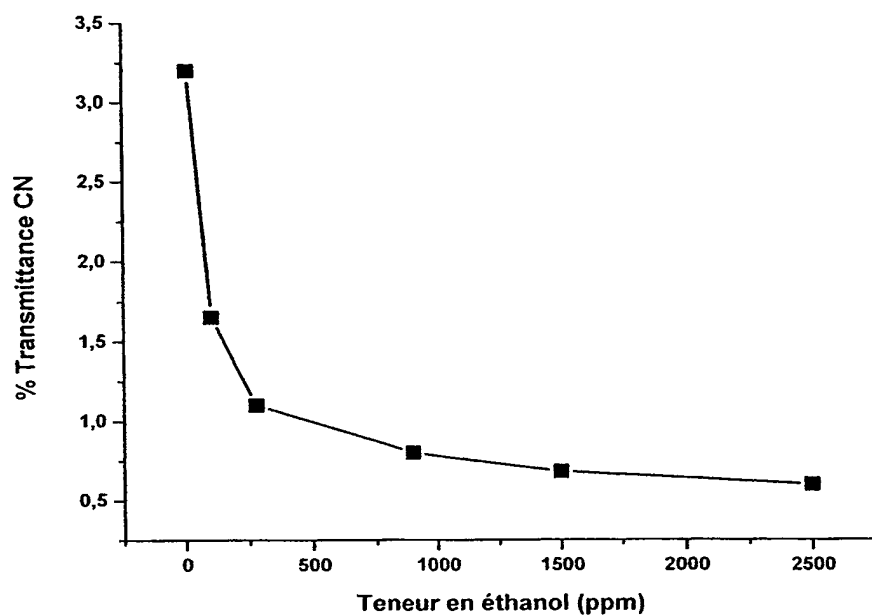


FIGURE 3

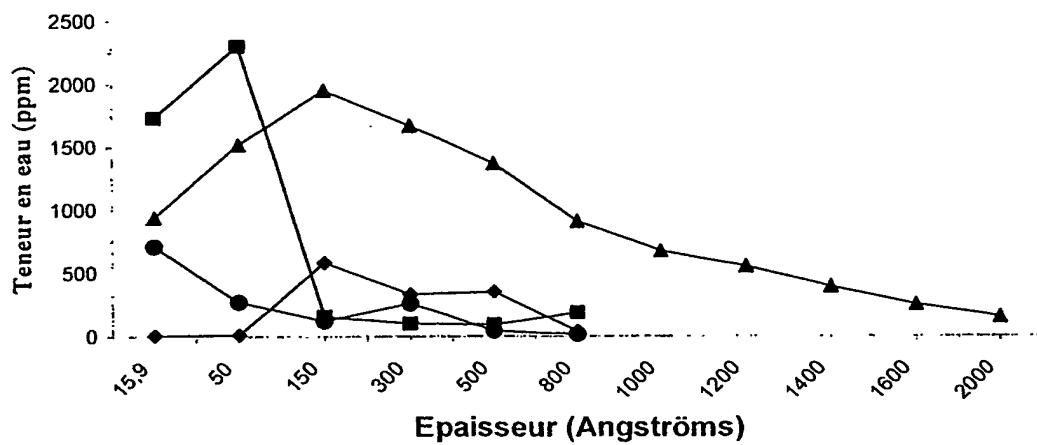


FIGURE 4

3/3

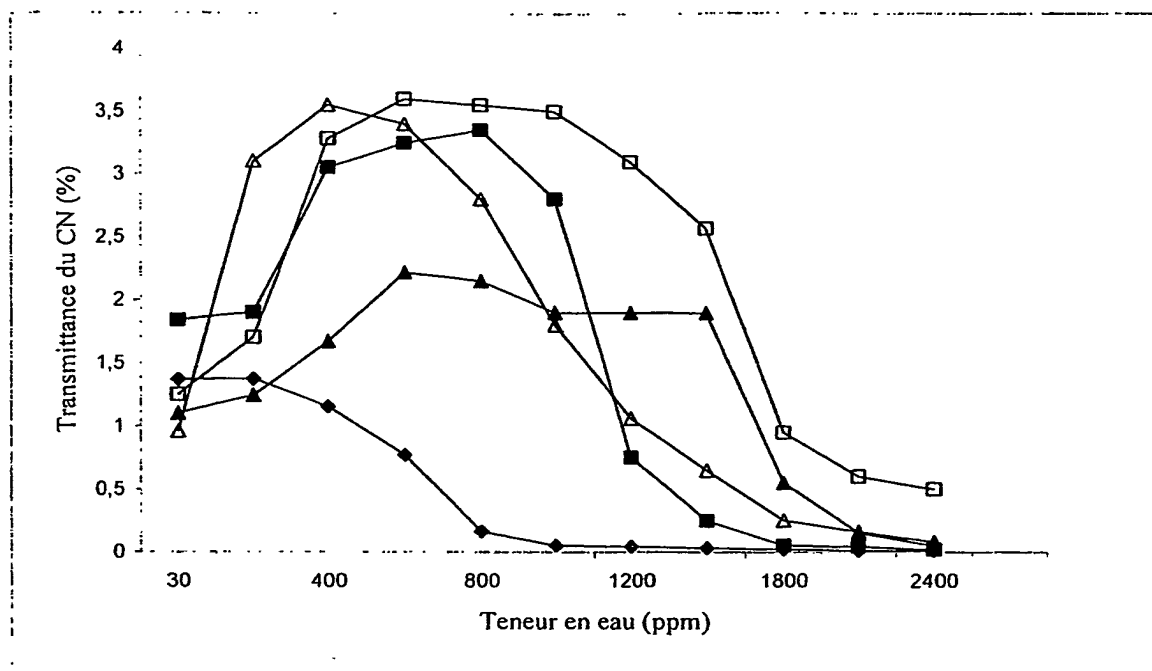


FIGURE 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/002449

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25D13/08 C08F2/58 C09D5/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C25D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 578 188 A (JEROME ROBERT ET AL) 26 November 1996 (1996-11-26) cited in the application claims 1-24	1-13
A	US 6 375 821 B1 (JEROME ROBERT ET AL) 23 April 2002 (2002-04-23) cited in the application claims 1-9	1-13
A	EP 0 324 950 B (BASF LACKE & FARBEN) 4 March 1992 (1992-03-04) claims 1,3,4	1-13
A	US 5 567 297 A (MERTENS MARC ET AL) 22 October 1996 (1996-10-22) cited in the application claims 1-13	1-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 2005

Date of mailing of the international search report

02/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miao, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/002449

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 980 723 A (MCNALLAN MICHAEL ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) claims 1-14</p>	1,2,6-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002449

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5578188	A	26-11-1996	BE EP	1006963 A3 0618276 A1	07-02-1995 05-10-1994
US 6375821	B1	23-04-2002	BE AU WO EP JP	1011511 A6 9730698 A 9920697 A1 1025171 A1 2001520317 T	05-10-1999 10-05-1999 29-04-1999 09-08-2000 30-10-2001
EP 0324950	B	26-07-1989	DE AT AU AU BR CA CN DE WO EP EP ES JP KR US ZA	3801786 A1 73162 T 619237 B2 2799689 A 8807878 A 1338228 C 1036048 A ,B 3868914 D1 8906672 A1 0324950 A1 0386132 A1 2030146 T3 2503572 T 9308748 B1 5380412 A 8900249 A	27-07-1989 15-03-1992 23-01-1992 11-08-1989 09-10-1990 02-04-1996 04-10-1989 09-04-1992 27-07-1989 26-07-1989 12-09-1990 16-10-1992 25-10-1990 13-09-1993 10-01-1995 25-10-1989
US 5567297	A	22-10-1996	BE AT DE DK EP ES PT	1008086 A3 211159 T 69524648 D1 665275 T3 0665275 A1 2170132 T3 665275 T	16-01-1996 15-01-2002 31-01-2002 15-04-2002 02-08-1995 01-08-2002 28-06-2002
US 5980723	A	09-11-1999	AT AU BR CA DE DE DK EP ES HK HU JP NO WO	227362 T 9120598 A 9811735 A 2301625 A1 69809262 D1 69809262 T2 1009868 T3 1009868 A2 2186217 T3 1026005 A1 0100550 A2 2001514331 T 20001005 A 9910565 A2	15-11-2002 16-03-1999 04-12-2001 04-03-1999 12-12-2002 28-08-2003 24-02-2003 21-06-2000 01-05-2003 02-05-2003 28-06-2001 11-09-2001 27-04-2000 04-03-1999



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/002449

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C25D13/08 C08F2/58 C09D5/44

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C09D C25D C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 578 188 A (JEROME ROBERT ET AL) 26 novembre 1996 (1996-11-26) cité dans la demande revendications 1-24	1-13
A	US 6 375 821 B1 (JEROME ROBERT ET AL) 23 avril 2002 (2002-04-23) cité dans la demande revendications 1-9	1-13
A	EP 0 324 950 B (BASF LACKE & FARBEN) 4 mars 1992 (1992-03-04) revendications 1,3,4	1-13
A	US 5 567 297 A (MERTENS MARC ET AL) 22 octobre 1996 (1996-10-22) cité dans la demande revendications 1-13	1-11
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 janvier 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/02/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Miao, K

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Internationale No

PCT/FR2004/002449

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 5 980 723 A (MCNALLAN MICHAEL ET AL)            9 novembre 1999 (1999-11-09)            revendications 1-14            -----</p>	1,2,6-13

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/002449

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5578188	A	26-11-1996	BE 1006963 A3 EP 0618276 A1	07-02-1995 05-10-1994
US 6375821	B1	23-04-2002	BE 1011511 A6 AU 9730698 A WO 9920697 A1 EP 1025171 A1 JP 2001520317 T	05-10-1999 10-05-1999 29-04-1999 09-08-2000 30-10-2001
EP 0324950	B	26-07-1989	DE 3801786 A1 AT 73162 T AU 619237 B2 AU 2799689 A BR 8807878 A CA 1338228 C CN 1036048 A ,B DE 3868914 D1 WO 8906672 A1 EP 0324950 A1 EP 0386132 A1 ES 2030146 T3 JP 2503572 T KR 9308748 B1 US 5380412 A ZA 8900249 A	27-07-1989 15-03-1992 23-01-1992 11-08-1989 09-10-1990 02-04-1996 04-10-1989 09-04-1992 27-07-1989 26-07-1989 12-09-1990 16-10-1992 25-10-1990 13-09-1993 10-01-1995 25-10-1989
US 5567297	A	22-10-1996	BE 1008086 A3 AT 211159 T DE 69524648 D1 DK 665275 T3 EP 0665275 A1 ES 2170132 T3 PT 665275 T	16-01-1996 15-01-2002 31-01-2002 15-04-2002 02-08-1995 01-08-2002 28-06-2002
US 5980723	A	09-11-1999	AT 227362 T AU 9120598 A BR 9811735 A CA 2301625 A1 DE 69809262 D1 DE 69809262 T2 DK 1009868 T3 EP 1009868 A2 ES 2186217 T3 HK 1026005 A1 HU 0100550 A2 JP 2001514331 T NO 20001005 A WO 9910565 A2	15-11-2002 16-03-1999 04-12-2001 04-03-1999 12-12-2002 28-08-2003 24-02-2003 21-06-2000 01-05-2003 02-05-2003 28-06-2001 11-09-2001 27-04-2000 04-03-1999